

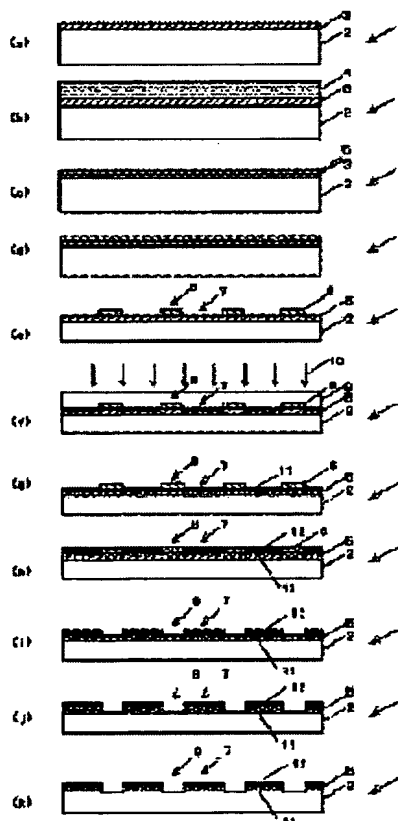
# METAL CIRCUIT FORMING METHOD

**Patent number:** JP2003031924  
**Publication date:** 2003-01-31  
**Inventor:** IZUMIDA SHINYA; KOYAMA MINORU; SUZUKI  
ATSUSHI; HASHINO YUKO  
**Applicant:** TORAY ENG CO LTD; RAYTECH KK  
**Classification:**  
- **International:** *C08J7/00; C23C18/16; C25D5/56; C25D7/00;*  
*H05K3/18; H05K3/38; C08J7/00; C23C18/16;*  
*C25D5/54; C25D7/00; H05K3/18; H05K3/38; (IPC1-7):*  
*H05K3/18; C08J7/00; C23C18/16; C25D5/56; C25D7/00;*  
*H05K3/38; C08L79/08*  
- **European:**  
**Application number:** JP20010215085 20010716  
**Priority number(s):** JP20010215085 20010716

Report a data error here

## Abstract of JP2003031924

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photosensitive high-molecular complex used for easily forming a metal film or a metal circuit high in adhesion strength to the surface of a base, without using expensive apparatuses, and to provide a metal circuit forming method by the use of the same. **SOLUTION:** In a method for forming a metal circuit on the surface of a base, a polyimide precursor solution 3 is applied on the surface of a base 1 and dried up, the polyimide precursor located on the metal film or the metal circuit is made to react on palladium ions, to be turned into a photosensitive high-molecular complex thin film 5, and the high-molecular complex film 5 is irradiated with ultraviolet rays 10, in the presence of a hydrogen donor to turn palladium ions into metal, palladium which is catalytically active to electroless plating, and a metal film or a metal circuit is formed through electroless plating, electroplating, and imidization by heating. A thin film layer, having a structure where plating metal is partially bonded to a polyimide precursor, is formed, so that the metal film or the metal circuit is improved in adhesion strength by the anchor effect of the above thin film layer.



Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-31924

(P2003-31924A)

(43) 公開日 平成15年1月31日 (2003.1.31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 5 K 3/18		H 0 5 K 3/18	B 4 F 0 7 3
C 0 8 J 7/00	C F G	C 0 8 J 7/00	C F G A 4 K 0 2 2
C 2 3 C 18/16		C 2 3 C 18/16	A 4 K 0 2 4
C 2 5 D 5/56		C 2 5 D 5/56	A 5 E 3 4 3
7/00		7/00	J

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-215085(P2001-215085)

(22) 出願日 平成13年7月16日 (2001.7.16)

(71) 出願人 000219314

東レエンジニアリング株式会社

大阪府大阪市北区中之島三丁目3番3号  
(中之島三井ビルディング)

(71) 出願人 594066132

レイテック株式会社

埼玉県川越市芳野台1丁目103番54

(72) 発明者 泉田 信也

滋賀県大津市大江一丁目1番45号 東レエ  
ン지니어リング株式会社内

(72) 発明者 小山 稔

神奈川県茅ヶ崎市松風台11-13

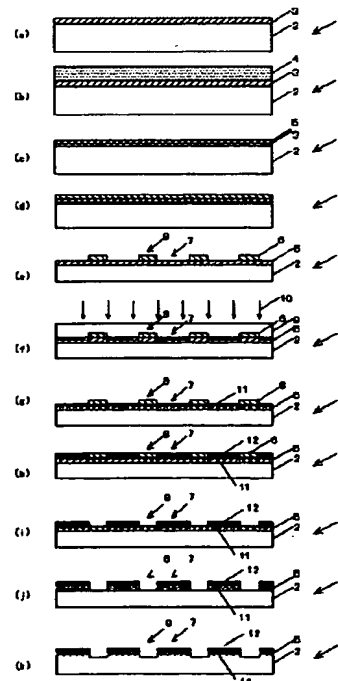
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 金属回路形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高価な機器を使用することなく、基材の表面に金属膜や金属回路を高い密着強度で、容易に形成するための感光性高分子錯体およびそれを用いた金属回路形成法を提供する。

【解決手段】 基材の表面に金属回路を形成する方法において、ポリイミド前駆体溶液3を基材1表面に塗布・乾燥し、つぎに、金属膜または金属回路部のポリイミド前駆体とパラジウムイオンを反応させ、感光性高分子錯体薄膜5とした後、水素供与体の存在下に紫外線10を照射して無電解メッキに触媒活性のある金属パラジウムに変え、無電解メッキ、電解メッキ、加熱イミド化により、金属膜や金属回路を形成する方法である。メッキ金属の一部がポリイミド前駆体と結合した構造を持った薄膜層を形成することにより、そのアンカー効果で密着強度も向上する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、基材にポリイミド樹脂前駆体層を形成する工程と、前記ポリイミド樹脂前駆体とパラジウムイオンが錯体を形成した感光性高分子錯体薄膜を形成する工程と、前記感光性高分子錯体薄膜上に金属回路を形成する工程とを有することを特徴とする金属回路形成方法。

【請求項2】 ポリイミド樹脂前駆体層を有する基材をパラジウムの無機酸塩水溶液または有機酸塩や有機錯体の溶液に浸漬させることにより感光性高分子錯体薄膜を形成することを特徴とする請求項1に記載の金属回路方法。

【請求項3】 パラジウムイオンとして、パラジウムの無機酸塩水溶液または有機酸塩や有機錯体の溶液を用いることを特徴とする請求項1に記載の金属回路形成方法。

【請求項4】 基材として、樹脂、セラミック、シリコン、金属の少なくとも1つからなる基材を用いることを特徴とする請求項1に記載の金属回路形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は微細加工用の金属回路を有する基板の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】フレキシブルプリント基板、TAB材料やCSP材料として銅張のポリイミド基材が使用されているが、機器の小型化や信号の伝達速度の高速化などに伴い高密度微細配線や微細ビアなどの微細加工が必要となり、一方では、複数の薄膜回路基板を積層し、ビア接続したビルトアップ基板などがますます要求されるようになってきた。

【0003】また、そのために加工性のよい金属張りポリイミド基材などへの要求もますます増えている。

【0004】従来は、金属張りポリイミド基材を得るために、ポリイミド表面をイオンボンバードやコロナ放電などの乾式前処理を行った後に、ニッケルやクロムなどの下地金属をスパッタで付着させ、その上に無電解メッキと電解メッキを行って金属膜を形成させる方法が採られている。しかし、この方法では、前処理や下地導電体形成のためのスパッター処理を真空中で行うために高価な機器が必要であり、量産性が低く、コストが高くなり工業的にはあまり有利な方法とは云いがたい。

【0005】一方、乾式前処理やスパッター処理なしで、前処理によるポリイミド表面の改質後、触媒付与と無電解メッキや電解メッキで銅張ポリイミドを製造する方法として、ポリイミドフィルムの表面をアルカリ加水分解し、ポリアミク酸とした後、硫酸銅や塩化パラジウムを吸着させた後、蟻酸ソーダを還元剤として低圧水銀灯の紫外線を照射する方法（第13回エレクトロニクス実装学会講演集P.183, 1999）が報告されて

いる。

【0006】しかし、前述の方法は紫外線照射による触媒核の形成に要する時間が非常に長いだけでなく、還元剤の分解でNaOHが生成してアルカリ性となり、ポリイミド自体の劣化が起こるという問題があり、また形成される金属層がポリイミドの表面のみに限定され、いわゆるアンカー効果が期待できないため、通常は密着強度の低いものしか得られないという問題があった。

【0007】そこで、アンカー効果を得るための手段として、被メッキ物の表面に貴金属の塩を溶解した塗膜を形成したあと、水素、CO、H<sub>2</sub>Sなどの還元性ガスで還元する方法（特公平5-61296号公報）やメッキ還元剤で直接還元してメッキ下地を作る方法（USP 3,523,824）が提案されているが、還元性ガスを用いる前者の方法は還元性ガスの爆発、毒性など安全面で電子材料を工業的に製造する方法としては問題が多く、また、後者の方法ではメッキの緻密性、ばらつき密着強度の点などに問題がある。それらを改善する方法として、特開平5-306469にはアンカー効果を高めるために、還元剤で直接還元可能な金属化合物と接触的にだけ還元可能な金属化合物を組み合わせる方法などが提案されている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、メッキ反応の過程で還元剤によって金属化合物の還元を行う前述の方法では、緻密性の高い金属メッキ表面を得るためには、還元可能な金属化合物の添加量が樹脂100重量部当たり約200重量部と非常に多量に必要であり、樹脂中の無機化合物の量が多すぎて、樹脂本来の特性が失われることとなり、また、これらの金属化合物を完全に還元することが難しく、樹脂膜中に接触的にのみ還元される金属化合物が還元されないままに残り、金属イオンマイグレーションが起こりやすいなど絶縁性にも問題があった。

【0009】そこで、上述の各方法にみられる問題を解決するために、本発明者らは、ポリアミク酸型ポリイミド樹脂前駆体が常温でパラジウムの無機酸塩、有機酸塩やパラジウム有機カルボニル錯体と反応して、高分子錯体を形成すること、さらに、高分子錯体においては、錯体中のパラジウムイオンが水素供与体の存在下で紫外線照射によってパラジウム金属まで還元される感光性的高分子錯体であることを見出し、さらに、ポリアミク酸とパラジウムからなる感光性高分子錯体薄膜を形成させ、前記感光性高分子錯体薄膜に紫外線を照射した後で、無電解メッキを行うことにより、図2の概念図に示すように、ポリイミド樹脂前駆体と金属とが一体となった金属薄膜層をもった基材を形成することができることを見出した。

【0010】本発明は従来の方法にくらべて、金属回路形成時に調液や粘度管理、湿式塗布などの工程が不要

で、工程数の少ない簡単な操作でコストが安く、かつ、金属との密着強度が高い金属回路を各種基材上に形成する方法を提供することである。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明においては、請求項1に記載のように、少なくとも、基材にポリイミド樹脂前駆体層を形成する工程と、前記ポリイミド樹脂前駆体とパラジウムイオンが錯体を形成した感光性高分子錯体薄膜を形成する工程と、前記感光性高分子錯体薄膜上に金属回路を形成する工程とを有することを特徴とするものである。

【0012】また、ポリイミド樹脂前駆体層を有する基材をパラジウムの無機酸塩水溶液または有機酸塩や有機錯体の溶液に浸漬させることにより感光性高分子錯体薄膜を形成することを特徴とするものである。

【0013】パラジウムイオンとしては、パラジウムの無機酸塩水溶液または有機酸塩や有機錯体の溶液を用い、水素供与体として、水、アルコールまたはアルコール水溶液を使用し、基材としては、樹脂、セラミック、シリコン、金属の少なくとも1つからなる基材を用いる。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】図1は本発明における金属回路形成方法の1実施形態を示したものである。

【0015】基材2上にポリイミド樹脂前駆体溶液を塗布・乾燥させポリイミド樹脂前駆体薄膜3を形成した後（図1（a））、基材1をパラジウムイオンを含有する溶液中4に浸漬し（図1（b））、ポリイミド樹脂前駆体とパラジウムイオンを接触・反応させて感光性高分子錯体薄膜5を形成した後（図1（c））、感光性高分子錯体薄膜5上に感光性樹脂6を塗布し（図1（d））、感光性樹脂6を露光・現像処理して金属回路部8の感光性高分子錯体薄膜5が露出された樹脂パターンマスク7を形成する（図1（e））。

【0016】次いで、水、アルコールまたはアルコール水溶液などの水素供与体10の存在下において樹脂パターンマスク7を介して紫外線11を照射して、パラジウムイオンをパラジウム金属に還元することによりメッキ下地核を形成し（図1（f））、無電解メッキ処理によりメッキ下地金属層12を形成し（図1（g））、さらに電解メッキによりメッキ下地金属層12上に所定の膜厚みの金属回路層13を形成する（図1（h））。

【0017】そして、樹脂パターンマスク7を剥離し（図1（i））、さらに、非金属回路部9の感光性高分子錯体薄膜5を除去して（図1（j））、真空中または窒素雰囲気中で400℃に加熱してポリイミド樹脂前駆体層5のイミド化を行うことにより金属回路を有する基材1を形成する（図1（k））。イミド化は無電解メッキ処理によるメッキ下地金属層12の形成後であれば、電解メッキ前後のいずれの段階で行ってもよい。

【0018】なお、基材2上に感光性高分子錯体薄膜5を形成した後の工程は、前記工程のみに限定されるものではなく、金属回路部8が開口され、かつ非金属回路部9が遮光されるフォトリソマスクを通して、水素供与体10の存在下において紫外線11を感光性高分子錯体薄膜5に照射した後、フォトリソマスクを除去し、空气中で（水素供与体の非存在下において）紫外線を照射した後、金属回路部8に無電解メッキ、電解メッキ、イミド化を行うなど、発明者らがこれまでに出版した他の方法でもよい。

【0019】また、ポリイミド樹脂前駆体薄膜3とパラジウムイオンの反応は、少なくともポリイミド樹脂前駆体薄膜3の表層で反応して感光性高分子錯体薄膜5を形成していればよいが、ポリイミド樹脂前駆体薄膜3全てが反応して感光性高分子錯体を形成してもよい。

【0020】本発明で使用される基材2としては、樹脂、セラミック、シリコン、金属の少なくともひとつからなる絶縁性基材、各種電子回路基板やシリコンウエハー基板などがあり、例えば、ポリイミド樹脂やステンレス、銅などが挙げられる。また、イミド化することを考慮すると、熱変形温度が280℃以上のポリイミド樹脂や液晶ポリマーなどが好ましい。ポリイミド樹脂としては、ピロメリット酸無水物（PMDA）とオキシジアニリン（ODA）からなるポリイミド、ビフェニルテトラカルボン酸無水物（BTDA）とp-フェニレンジアミン（PDA）からなるポリイミドおよびこれらのモノマーの共重合体、芳香族テトラカルボン酸無水物と分子中に-O-、-CO-、-Si-等の屈曲基を持った芳香族ジアミン等からなる熱可塑性ポリイミド、さらには脂環式カルボン酸無水物との共重合体などの溶剤可溶型熱可塑性ポリイミドなどがあげられ、これらのポリイミド樹脂は電子部品材料分野では主にフィルム状基板として使用される。

【0021】基材2としてポリイミド樹脂を用いた場合、イミド化することにより、基材2と感光性高分子薄膜5層が同質となり金属回路と基材との密着強度が非常に強いものとなる。

【0022】ポリイミド樹脂前駆体溶液であるポリアミク酸としては、市販のピロメリット酸無水物（PMDA）とオキシジアニリン（ODA）からなるポリアミク酸、ビフェニルテトラカルボン酸無水物（BTDA）とp-フェニレンジアミン（PDA）からなるポリアミク酸およびこれらのモノマーの共重合体、さらには脂環式カルボン酸無水物との共重合体などから得られたポリアミク酸ワニスおよび分子中に感光性基を含有するポリアミク酸ワニスなどが該当する。ポリアミク酸ワニスの代表的なものとしては、東レ製のポリイミド樹脂前駆体ワニス"トレニース"や"フォトニース"、"セミコファイン"、宇部興産製のポリイミド樹脂前駆体ワニス"U-ワニス"などがあげられる。また、ポリイミド樹

脂前駆体ワニスと溶剤可溶型ポリイミドワニスを混合使用することもできる。溶剤可溶型ポリイミドワニスとしては新日鉄化学製の熱可塑性ポリイミドワニス“SPI-200”などがあげられる。

【0023】ポリイミド樹脂前駆体溶液3は、例えば、スピンコーターやバーコーター、さらには、スクリーン印刷などを使って各種基材の上に薄膜として塗布され、通常は150℃以下の温度で乾燥される。乾燥後のポリイミド樹脂前駆体の膜厚は通常0.1~10μmであり、また、スクリーン印刷法は基材上にフォトソンの工程を経ずに直接配線や接続パンプなどを形成するのに好都合である。さらに、ポリイミド前駆体ワニスをポリエステルなどのフィルムに塗布し適度に乾燥させた後、ポリオレフィン系のカバーフィルムで被覆したドライフィルム型ポリイミド前駆体樹脂フィルムとしたものを他の基材上に加熱密着させて張りつけることが可能である。

【0024】本発明における無電解メッキの触媒となり、かつポリアミク酸と錯体を形成するパラジウムイオンとしては、パラジウムの各種塩や有機カルボニル錯体があり、パラジウム塩としては塩酸塩、硫酸塩、酢酸塩、蔞酸塩、クエン酸塩、フタル酸塩などが挙げられる。また、有機カルボニル化合物としては、アセチルアセトンやジベンゾイルメタンなどのβ-ジケトン類やアセト酢酸エチルなどのβ-ケトカルボン酸エステルなどがあげられる。

【0025】パラジウムイオンは、上述のパラジウム塩を適当な溶媒に溶解し、溶液中にポリイミド樹脂前駆体溶液を塗布・乾燥させた基材をパラジウム塩の溶液に浸漬して接触させることによって、ポリイミド樹脂前駆体とパラジウムイオンを反応させることができる。ドライフィルムを用いてパターンメッキする場合はドライフィルムで被覆されているため、とくに好ましい。パラジウムイオンとして有機酸塩や有機カルボニル化合物を用いる場合は、アルコール類やケトン類が好ましい。溶液中のパラジウムイオンの濃度は、0.2~5.0ミリモル/L程度が良く、好ましくは1~2ミリモル/L程度である。濃度が薄すぎると、反応に時間がかかりすぎ、濃度が濃すぎると、不必要な付着が多くなり、洗浄によるロスが多くなる。

【0026】ポリイミド樹脂前駆体溶液3とパラジウムイオンとの反応は、通常、常温でポリイミド樹脂前駆体溶液が塗布された基材2をパラジウムイオン溶液4に浸漬することによって行われるが、溶媒の沸点以下の温度に加熱して反応を促進することもできる。反応に要する時間は、溶液中のパラジウムイオンの濃度やポリイミド樹脂前駆体薄膜の膜厚によっても異なるが、通常は、3分間~1時間程度である。長時間反応させると、パラジウムイオンがポリイミド樹脂前駆体薄膜の内部にまで進入し、錯体形成が内部にまでできるので、密着強度の

高い金属回路が形成できる。

【0027】ポリイミド樹脂前駆体溶液3とパラジウムイオンとの間で錯体が形成されることは、図3に示すように、ポリアミク酸ワニスに錯体を添加した時のポリアミク酸ワニスの粘度上昇やゲル形成からも明らかである。ポリイミド樹脂前駆体溶液3にパラジウム塩類の代わりに銅(II)アセチルアセトン錯体や塩類等を添加した場合は、溶液の粘度変化やゲル化現象は全く起こらない。

【0028】従って、ポリイミド樹脂前駆体の金属錯体形成はパラジウムイオンに特有のものと考えられる。この場合、パラジウムイオンがおそらくポリイミド樹脂前駆体の官能基と反応して、ポリマー分子中に金属イオンが配位した錯体を形成し、一つの成分として取り込まれた状態にあるものと考えられる。

【0029】本発明で使用する紫外線11としては、水銀紫外線ランプや紫外線レーザー発生装置から放射される波長300nm以下の紫外線が有効であり、254nmの紫外線が特に有効である。紫外線ランプとしては市販の低圧水銀灯が使用できる。紫外線を照射するとパラジウム高分子錯体化合物が光を吸収して励起され、励起錯体分子中のパラジウムイオンが水素供与体の存在下で金属まで還元されるものと考えられる。このことは図4に示す水素供与体10の存在下で紫外線11を照射した感光性高分子錯体薄膜5表面のXPSの測定結果から、パラジウムイオンが金属パラジウムに還元されていることから明らかである。

【0030】紫外線照射量としては、オーク製作所製紫外線照度計UV-02で測定した場合、500~15000mJ/cm<sup>2</sup>程度のエネルギーが必要であり、特に、1500~9000mJ/cm<sup>2</sup>程度が好ましい。紫外線照射量が500mJ/cm<sup>2</sup>以下になるとパラジウム化合物のパラジウムイオンがパラジウム金属に完全に還元されない場合があり、15000mJ/cm<sup>2</sup>以上になるとポリイミド樹脂前駆体層が損傷する場合がある。紫外線照射量が1500~9000mJ/cm<sup>2</sup>の場合、パラジウムイオンがパラジウム金属に安定して還元される。

【0031】上述の紫外線照射量を得るのに必要な照射時間は、紫外線の照射強度によって異なるが、通常の紫外線ランプの照射時間は1分~20分間程度、レーザー発生装置からの紫外線照射の場合は、照射時間は60秒以内である。

【0032】なお、錯体化合物の光反応を促進するために、金属とポリイミドとの密着性などに殊更の悪影響がない限り、増感剤を添加することもできる。

【0033】水素供与体10としては、水、アルコールさらにアルコール水溶液などがあるが、特に、上記の紫外線波長域に紫外線吸収があまりなく、感光性高分子錯体薄膜5表面と適度な濡れ性を有するアルコール水溶液

などが好んで用いられる。なお、金属イオンを金属に還元する反応は、酸素があると反応が阻害されるので、照射時は酸素（空気）を遮断することが好ましい。通常は水素供与体の中に基材1を浸漬させた状態で照射することが多いが、水素供与体10が水の場合は水中照射などで外部から水分を供給しながら照射することのほかに感光性高分子錯体薄膜5にあらかじめ水分を十分に吸着させて利用することもできる。

【0034】下地金属層12を形成するための無電解メッキ浴としては、特に制限されないが、金属イオンに対するバリア性とポリイミド樹脂前駆体の耐薬品性（耐アルカリ性）から考えて通常は中性から弱酸性の次亜りん酸塩系やジメチルアミノボラン系のニッケルメッキ浴が好んで用いられる。また、電解メッキ浴には通常の電解銅メッキや電解ニッケルメッキ浴などを用いることができる。

【0035】基材2にポリイミド樹脂前駆体溶液3を塗布し、パラジウムイオンを反応させて感光性高分子錯体薄膜5を形成した後、その表面にメッキレジスト用ドライフィルムで櫛型メッキレジストパターンマスク6を形成し、無電解ニッケルメッキを行った場合の上面図（SEM写真）を図6に示す。L/S=50/50 $\mu$ mの配線パターンが形成されていることが判る。この方法で得られた線間の絶縁抵抗をJISC-5016で測定した結果、 $1.5 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ という高い絶縁抵抗が得られた。

#### 【0036】

【実施例】（実施例1）宇部興産製のポリイミド基材“ユービレックス-S”の試片10 $\times$ 10cm（厚み50 $\mu$ m）を1%NaOH水溶液および1%のHCL水溶液で処理し、純水で洗い乾燥した後、東レ製のポリイミド樹脂前駆体ワニス“トレニス”をバーコーターで塗布し、室温および120 $^{\circ}$ Cで乾燥した。塗膜の厚みは約5 $\mu$ mであった。

【0037】次に、基材を300mg/Lの塩化パラジウム水溶液に25 $^{\circ}$ Cで30分間浸漬したあと、1Nの塩酸およびイオン水で十分水洗し、表面に付着した塩化パラジウムを取り除いた後、前記基材上に20%エタノール水溶液を滴下し、石英板の間に挟み、水溶液膜で空気を遮断した状態で、低圧水銀灯からの紫外線を3分間照射した。紫外線の照射量はオーク製作所製の照度計UV-02で測定した結果、4500mJ/cm<sup>2</sup>であった。

【0038】前記基材を65 $^{\circ}$ Cに加温されたメルテック製の次亜りん酸ソーダを還元剤とした無電解ニッケル浴“エンプレートNi-426”（PH=6~7）に5分間浸漬させたところ、紫外線照射部にのみ均一な金属光沢のあるメッキが生成した。ニッケルメッキされた基材について、ニッケルメッキ部およびポリイミド樹脂前駆体薄膜部の深さ方向のオージェスペクトルを測定した結

果は図6に示すとおりであり、ニッケルがメッキ部からポリイミド樹脂前駆体薄膜部の内部にまで検出され、ニッケル金属がポリマー層の中に存在していることが確認された。このニッケルメッキされた基材について、ニッケルメッキ部およびポリイミド樹脂前駆体薄膜部の深さ方向のオージェスペクトルを測定した結果は図5に示すとおりであり、ニッケルがメッキ部からポリイミド樹脂前駆体薄膜部の内部にまで検出され、ニッケル金属がポリマー層の中に存在していることが確認された。

【0039】さらに、電解銅メッキ浴で3.3A/dm<sup>2</sup>の電流密度で電気メッキを行い、銅膜厚24 $\mu$ mの銅張基材を得た。

【0040】得られた銅張基材を窒素雰囲気中において150 $^{\circ}$ Cで乾燥した後、さらに、400 $^{\circ}$ Cまで加熱し、400 $^{\circ}$ Cに15分間保持してイミド化を行った後、窒素雰囲気中で常温（20 $^{\circ}$ C~25 $^{\circ}$ C）まで冷却し、金属光沢のある銅張基材を得た。

【0041】こうして得られた銅張基材の金属とポリイミド間の接着（密着）強度をJISC-6481に定められた方法で測定したところ、1000gf/cm（10N/cm）のピール強度が得られた。

【0042】次に、上述の方法で得られた銅張基材にドライフィルム型フォトリソグレイドを用いて、露光・現像した後、塩化第二鉄系エッチャントでL/S=100/100（ $\mu$ m）の配線パターンを作製し、スペース部のニッケルメッキ層を酸性過酸化水素液でエッチングし、さらに、濃度0.1モル/Lの過マンガン酸カリウム水溶液で感光性高分子錯体薄膜を除去した。得られた金属回路を有する基材の配線間の絶縁抵抗をJISC-5016で測定した結果、印加電圧100Vで $1.5 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0043】（実施例2）東レデュポン製のポリイミド基材“カプトンEN”の試片10 $\times$ 10cm（厚み50 $\mu$ m）を1%NaOH水溶液および1%のHCL水溶液で処理し、純水で洗い乾燥した後、東レ製のポリイミド樹脂前駆体ワニス“セミコファイン”をバーコーターで塗布し、室温および120 $^{\circ}$ Cで乾燥しポリイミド樹脂前駆体層を形成した。ポリイミド樹脂前駆体層の厚みは約3 $\mu$ mであった。

【0044】次いで、前記基材を300mg/Lの塩化パラジウム水溶液に25 $^{\circ}$ Cで30分間浸漬し、ポリイミド樹脂前駆体とパラジウムイオンの錯体化反応を起こさせ感光性高分子錯体薄膜を形成させた後、1Nの塩酸およびイオン水で十分水洗し、表面に付着した塩化パラジウムを取り除いた。

【0045】前記感光性高分子錯体薄膜上に水を滴下し、石英板の間に挟み水膜を形成し空気を遮断した状態で、低圧水銀灯からの紫外線を5分間照射した。紫外線の照射量はオーク製作所製の照度計UV-02で測定した結果、7500mJ/cm<sup>2</sup>であった。

【0046】次いで、前記基材を65℃に加温されたメルテック製の次亜りん酸ソーダを還元剤とした無電解ニッケル浴"エンプレートNi-426" (PH=6~7) に5分間浸漬させたところ、光照射部に均一な金属光沢のあるメッキフィルムが得られた。

【0047】さらに、電解銅メッキ浴で3.3A/dm<sup>2</sup>の電流密度で電気メッキを行い、銅膜厚24μmの銅張ポリイミドフィルムを得た。得られたフィルムの金属とポリイミド間の密着強度は1200gf/cm (12N/cm) であった。

【0048】(実施例3) 東レデュポン製のポリイミド基材"カプトンEN"の試片10×10cm (厚み50μm) の周辺部を保護テープで被覆した後、東レ製のポリイミド樹脂前駆体ワニス"セミコファイン"をバーコーターで塗布し、保護テープを剥離し、室温および120℃で乾燥しポリイミド樹脂前駆体層を形成した。ポリイミド樹脂前駆体層の厚みは約3μmであった。

【0049】次いで、前記基材を250mg/Lの酢酸パラジウムを溶解したアセトン溶液に25℃で20分間浸漬し、ポリイミド樹脂前駆体とパラジウムイオンの錯体化反応を起こさせ感光性高分子錯体薄膜を形成させた後、アセトン洗浄およびイオン水で十分水洗し、表面に付着した酢酸パラジウム溶液を取り除いた。

【0050】前記感光性高分子錯体薄膜上に水を滴下し、石英板の間に挟み水膜を形成し空気を遮断した状態で、低圧水銀灯からの紫外線を5分間照射した。紫外線の照射量はオーク製作所製の照度計UV-02で測定した結果、7500mJ/cm<sup>2</sup>であった。この照射フィルムを65℃に加温されたメルテック製の次亜りん酸ソーダを還元剤とした無電解ニッケル浴"エンプレートNi-426" (PH=6~7) に5分間浸漬させたところ、セミコファイン塗付部にだけ均一な金属光沢のあるニッケルメッキが起こった。なお、保護テープで被覆し、"セミコファイン"を塗布していない基材の周辺部分にはメッキが起こらなかった。

【0051】(実施例4) 実施例2と同様の方法で、ポリイミド樹脂前駆体層を有するポリイミド基材を形成した。

【0052】次に、ポリイミド樹脂前駆体層表面にニゴーモートン製のアルカリ現像型ドライフィルム"NIIT 225"をラミネートし、L/S=50/50の櫛型電極回路パターンをマスクを通して露光・現像することにより、メッキレジストパターンを形成した。

【0053】前記メッキレジストパターンが形成された基材を300mg/Lの塩化パラジウム水溶液に25℃で30分間浸漬したあと、1Nの塩酸およびイオン水で十分水洗し、表面に付着した塩化パラジウムを取り除いた後、前記基材上に20%エタノール水溶液を滴下し、石英板の間に挟み、水溶液膜で空気を遮断した状態で、低圧水銀灯からの紫外線を5分間照射した。紫外線の照

射量はオーク製作所製の照度計UV-02で測定した結果、7500mJ/cm<sup>2</sup>であった。

【0054】次いで、前記基材を65℃に加温されたメルテック製の次亜りん酸ソーダを還元剤とした無電解ニッケル浴"エンプレートNi-426" (PH=6~7) に5分間浸漬させたところ、ドライフィルムからセミコファインが露出している部分にのみ均一な金属光沢のあるニッケルメッキがつき、ニッケル配線が得られた。

【0055】さらに、電解銅メッキ浴で3.3A/dm<sup>2</sup>の電流密度で電気メッキを行ったところ、銅膜厚10μmの銅/Ni配線の櫛型電極回路が得られた。得られたフィルムの配線間の絶縁抵抗をJISC-5016で測定した結果、印加電圧10Vで1.5×1012Ω・cmであった。

【0056】(実施例5) 東レ製のポリイミド樹脂前駆体ワニス"トレニス"と新日本製鉄化学製の熱可塑性ポリイミドワニス"SPI-200"の等量混合物をポリイミド基材"カプトンEN"膜厚50μmの上に塗布し、120℃で乾燥し、3μmのポリイミド前駆体と熱可塑性ポリイミドからなる薄膜層を有する基材を得た。

【0057】次いで、前記基材を300mg/Lの塩化パラジウム水溶液に25℃で1時間浸漬し、ポリイミド樹脂前駆体とパラジウムイオンの錯体化反応を起こさせ感光性高分子錯体薄膜を形成させた後、1N塩酸洗浄およびイオン水で十分水洗し、表面に付着した塩化パラジウム水溶液を取り除いた。

【0058】前記パターンレジストのついた基材表面を濡らして水膜を形成し、水膜の上から、L/S=150/150 (μm) の配線パターンを有する金属回路部が開口したフォトマスクを水膜を挟んで基材に密着させ、フォトマスクを通して金属回路部分に低圧水銀灯の紫外線を3分間照射した。紫外線の照射量はオーク製作所製の照度計UV-02で測定した結果、7500mJ/cm<sup>2</sup>であった。

【0059】次に、前記基材を65℃に加温されたメルテック製の次亜りん酸ソーダを還元剤とした無電解ニッケル浴"エンプレートNi-426" (PH=6~7) に5分間浸漬させたところ、金属回路部にのみ均一な金属光沢のあるメッキが生成し、フォトマスクの開口パターンと同じ金属回路が形成された。

【0060】前記基材に電解銅メッキ浴で3.3A/dm<sup>2</sup>の電流密度で電気メッキを行い、銅膜厚10μmの銅膜厚10μmの銅/Ni配線の櫛型電極回路を有する基材が得られた。

【0061】(実施例6) 8インチシリコンウエハーに、東レ製のポリイミド樹脂前駆体ワニス"セミコファイン"をスピンコーターで塗布し、室温および120℃で乾燥した。ポリイミド樹脂前駆体層の厚みは約2μmであった。

【0062】次いで、前記ポリイミド樹脂前駆体層表面

にニゴーモートン製のアルカリ現像型のドライフィルム“NIT225”をラミネートし、 $L/S=50/50$ の櫛型電極回路パターンのマスクを通して露光・現像することにより、メッキレジストパターンを形成した。

【0063】前記メッキレジストパターンが形成された基材を $300\text{mg/L}$ の塩化パラジウム水溶液に $25^\circ\text{C}$ で30分間浸漬したあと、 $1\text{N}$ の塩酸およびイオン水で十分水洗し、表面に付着した塩化パラジウムを取り除いた後、前記基材上に水を滴下し、石英板の間に挟み、水膜で空気を遮断した状態で、低圧水銀灯からの紫外線を5分間照射した。紫外線の照射量はオーク製作所製の照度計UV-02で測定した結果、 $7500\text{mJ/cm}^2$ であった。

【0064】次いで、前記基材を $65^\circ\text{C}$ に加温されたメルテック製の次亜りん酸ソーダを還元剤とした無電解ニッケル浴“エンプレートNi-426”( $\text{PH}=6\sim7$ )に5分間浸漬させたところ、ドライフィルムからセミコファインが露出している部分にのみ均一な金属光沢のあるニッケルメッキがつき、ニッケル配線が得られた。

【0065】さらに、電解銅メッキ浴で $3.3\text{A/dm}^2$ の電流密度で電気メッキを行ったところ、銅膜厚 $10\mu\text{m}$ の銅/Ni配線の櫛型電極回路が得られた。得られた基材の配線間の絶縁抵抗をJISC-5016で測定した結果、印加電圧 $100\text{V}$ で $1.4\times 10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ であった。

【0066】(実施例7)  $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ のセラミック基板に、東レ製のポリイミド樹脂前駆体ワニス“セミコファイン”をスピンコーターで塗布し、室温および $120^\circ\text{C}$ で乾燥する工程を2回行った。ポリイミド樹脂前駆体層の厚みは約 $3\mu\text{m}$ であった。

【0067】次いで、前記ポリイミド樹脂前駆体層表面にニゴーモートン製のアルカリ現像型ドライフィルム“NIT225”をラミネートし、 $L/S=50/50$ の櫛型電極回路パターンのマスクを通して露光・現像することにより、メッキレジストパターンを形成した。

【0068】前記メッキレジストパターンが形成された基材を $300\text{mg/L}$ の塩化パラジウム水溶液に $25^\circ\text{C}$ で30分間浸漬したあと、 $1\text{N}$ の塩酸およびイオン水で十分水洗し、表面に付着した塩化パラジウムを取り除いた後、前記基材上に水を滴下し、石英板の間に挟み、水膜で空気を遮断した状態で、低圧水銀灯からの紫外線を5分間照射した。紫外線の照射量はオーク製作所製の照度計UV-02で測定した結果、 $7500\text{mJ/cm}^2$ であった。

【0069】次いで、前記基材を $65^\circ\text{C}$ に加温されたメルテック製の次亜りん酸ソーダを還元剤とした無電解ニッケル浴“エンプレートNi-426”( $\text{PH}=6\sim7$ )に5分間浸漬させたところ、ドライフィルムからセミコファインが露出している部分にのみ均一な金属光沢のあるニッケルメッキがつき、ニッケル配線が得られた。

【0070】さらに、電解銅メッキ浴で $3.3\text{A/dm}^2$ の電流密度で電気メッキを行ったところ、銅膜厚 $10\mu\text{m}$ の銅/Ni配線の櫛型電極回路が得られた。得られた基材の配線間の絶縁抵抗をJISC-5016で測定した結果、印加電圧 $100\text{V}$ で $1.5\times 10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ であった。

【0071】

【発明の効果】 上述のように、本発明においてはポリイミド前駆体であるポリアミック酸とパラジウムイオンが感光性高分子錯体を形成することに着目し、ポリイミド樹脂前駆体溶液を基材表面に塗布・乾燥して、ポリイミド樹脂前駆体薄膜を形成した後、パラジウムイオン溶液に浸漬して、ポリイミド樹脂前駆体とパラジウムイオンを反応させて感光性高分子錯体を形成させ、紫外線露光と無電解メッキにより金属膜を形成させる方法であり、メッキレジストとマスク露光を使うフォトリソグラフィにより、配線回路などを少ない工程で簡単に形成することができる。従来の表面加水分解法等による吸着法に比べると、適度の膜厚みのポリアミック酸膜があるため、パラジウムとの反応性が良く比較的短時間で反応し、かつ、安定した金属膜を形成することができる。このように、このポリイミド前駆体樹脂パラジウム錯体を用いた基材の製造プロセスは微細配線加工用として極めてすぐれており、利用価値の高いものである。

【0072】本発明の金属回路形成方法は、請求項1に記載のように、基材にポリイミド樹脂前駆体層を形成した後、パラジウムイオンを反応させて感光性高分子錯体薄膜を形成するため、従来、金属回路を形成する際に必要であった溶液状の感光性高分子錯体を形成するときの調液や粘度管理、湿式塗布などの工程が不要となる。

【0073】また、ポリイミド樹脂前駆体層を有する基材をパラジウムの無機酸塩水溶液または有機酸塩や有機錯体の溶液に浸漬させることにより感光性高分子錯体薄膜を形成し、パラジウムイオンとして、パラジウムの無機酸塩水溶液または有機酸塩や有機錯体の溶液を用いることにより、従来、金属回路を形成する際に必要であった溶液状の感光性高分子錯体を形成するときの調液や粘度管理、湿式塗布などの工程が不要となり、かつ、パラジウムイオンが確実にポリイミド樹脂前駆体と反応する。このため、従来使用していたパラジウム化合物が均一に混ざったポリイミド樹脂前駆体溶液を使用して金属回路を形成する場合に比べ、パラジウムイオンの少量化を図ることができる。

【0074】金属回路を形成する基材が、樹脂、セラミック、シリコン、金属の少なくともひとつからなるため、基材との密着力が優れた金属回路を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例の金属回路パターンの形

10

20

30

40

50



成方法を断面的に示す図である。

【図2】 本発明の金属回路形成方法により形成された基板の断面図である。

【図3】 ポリイミド樹脂前駆体溶液にパラジウムアセチルアセトン錯体を添加した場合の粘度変化およびポリイミド樹脂前駆体溶液の粘度変化を示す図である。

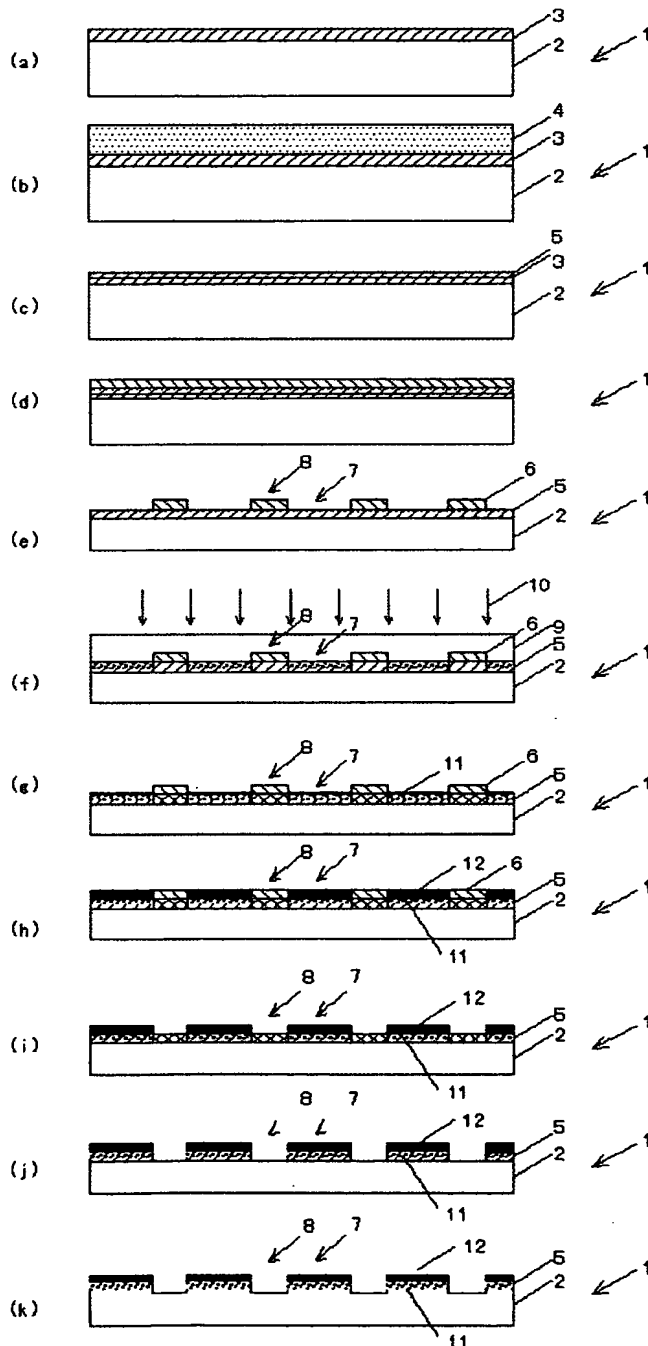
【図4】 紫外線照射前後におけるパラジウム錯体含

有樹脂薄膜層のパラジウムの結合エネルギー変化を示すXPS分析結果を示す図である。

【図5】 無電解ニッケルメッキ後のニッケルメッキ部およびポリイミド樹脂前駆体薄膜のオージェ分析チャート図である。

【図6】 本発明の金属回路形成方法により形成された金属回路の上面図である。

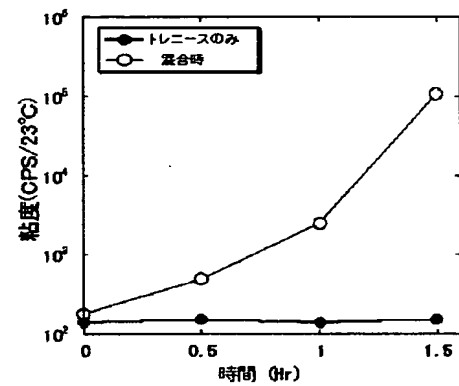
【図1】



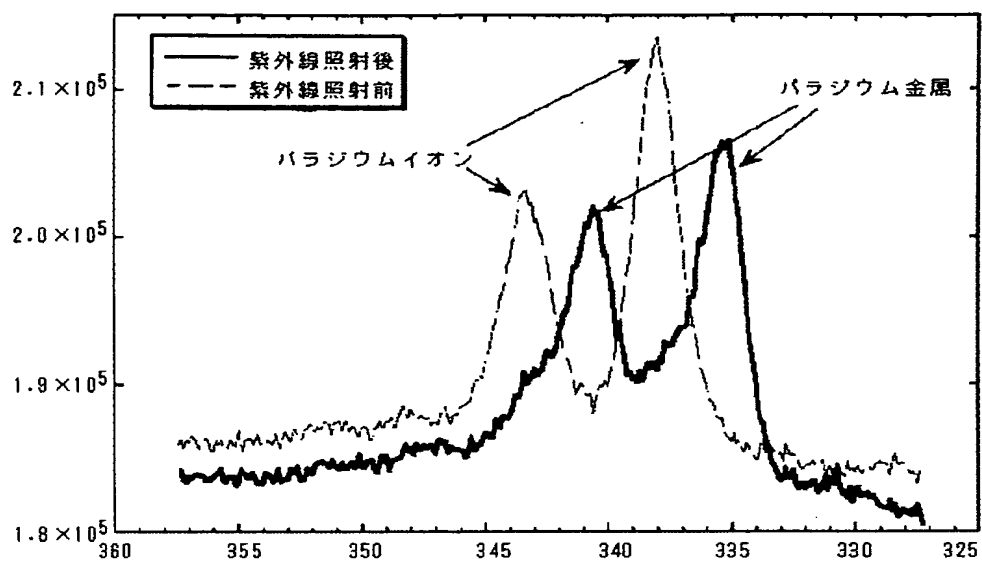
【図2】



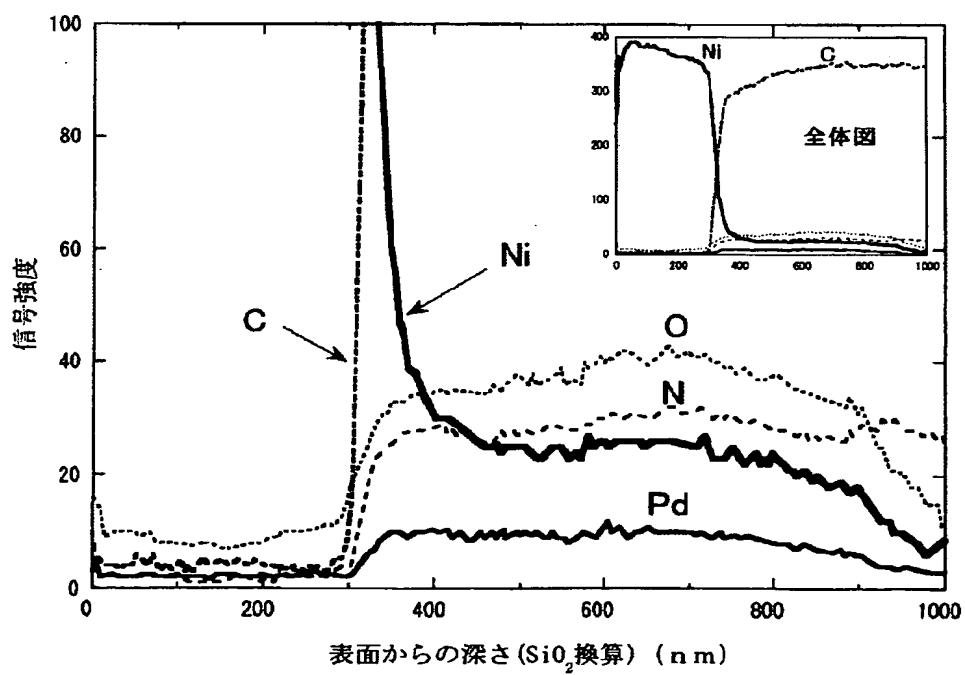
【図3】



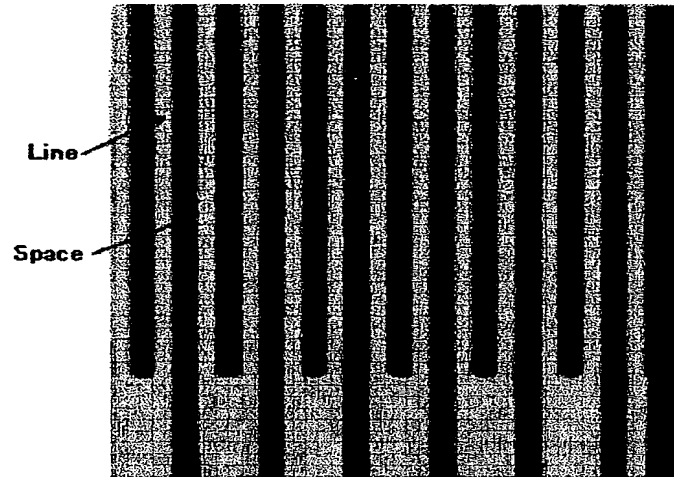
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 5 K 3/38		H 0 5 K 3/38	D
// C 0 8 L 79:08		C 0 8 L 79:08	A
(72) 発明者 鈴木 篤		F ターム (参考)	4F073 AA32 BA31 BB01 EA52
埼玉県川越市芳野台一丁目103番54	レイ		4K022 AA02 AA04 AA15 AA42 BA14
テック株式会社内			BA31 CA03 CA06 DA03 DA04
(72) 発明者 橋野 優子			DB02
埼玉県川越市芳野台一丁目103番54	レイ		4K024 AA09 AB01 BA01 BA12 BA15
テック株式会社内			BB11 CA06 DA06
			5E343 AA12 AA18 AA22 AA23 BB05
			BB24 BB44 CC73 DD33 DD43
			EE32 EE42 ER02 GG02 GG11